

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-313180

(43)Date of publication of application : 09.11.2001

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

C09K 11/06

H05B 33/12

H05B 33/14

(21)Application number : 2001-078812

(71)Applicant : SAMSUNG SDI CO LTD

(22)Date of filing : 19.03.2001

(72)Inventor : KIN TOGEN
CHO SEIYU

(30)Priority

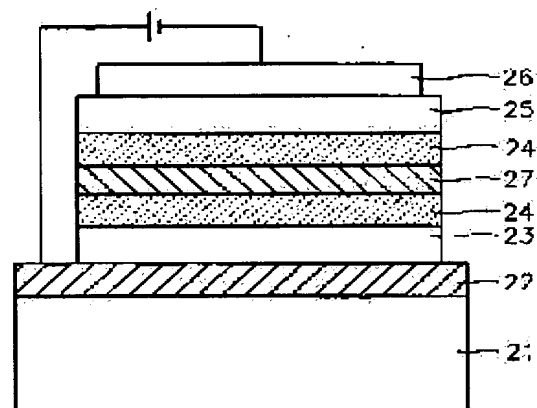
Priority number : 2000 200015572 Priority date : 27.03.2000 Priority country : KR

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element enabled to realize an illumination of two colors with improved illumination efficiency.

SOLUTION: The organic electroluminescent element comprises a substrate, and an anode, a hole carrier layer, a plurality of luminous layers, an electron carrier layer, and a cathode which are formed on the substrate successively. A charge carrier buffer layer, enabled to control the generation ratio of exciton at the area of both luminous layers by controlling the film thickness, is formed between the luminous layers. By introducing the charge carrier buffer layer between the luminous layers, the exciton is formed directly at the separated area which is not the interfacial area between the hole carrier layer and the luminous layer. Thus, the lowering of luminous efficiency caused by the formation of exciplex at the interfacial surface is prevented in advance, and color tuning can be easily carried out by controlling the illuminating ratio at the area illuminating with two colors by controlling the thickness of the charge transfer buffer layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of extinction of right]



Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-313180

(P2001-313180A)

(43) 公開日 平成13年11月9日 (2001.11.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	Z B D
C 0 9 K 11/06	6 1 5 6 2 0	C 0 9 K 11/06	6 1 5 6 2 0

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-78812(P2001-78812)

(22) 出願日 平成13年3月19日 (2001.3.19)

(31) 優先権主張番号 0 0 P 1 5 5 7 2

(32) 優先日 平成12年3月27日 (2000.3.27)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 590002817

三星エスディアイ株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区▲しん▼洞
575番地

(72) 発明者 金 東 ▲げん▼

大韓民国京畿道水原市勸善区勸善洞1274番
地 新東亜アパート506棟505号

(72) 発明者 趙 晟 佑

大韓民国京畿道城南市盆唐区九美洞212番
地 住公アパート1206棟2406号

(74) 代理人 100072349

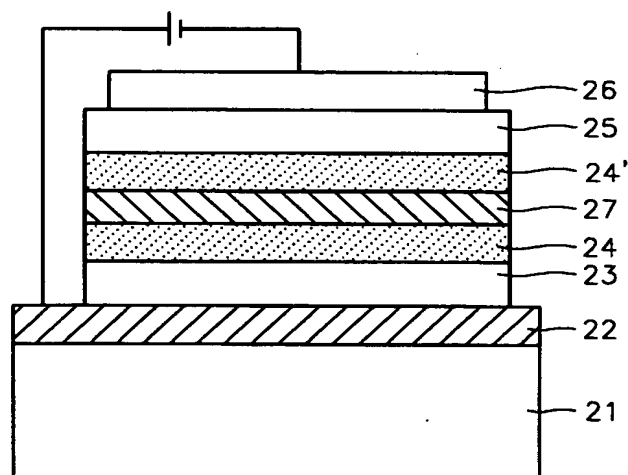
弁理士 八田 幹雄 (外4名)

(54) 【発明の名称】 有機電子発光素子

(57) 【要約】

【課題】 発光効率を向上させ、かつ二色発光を具現しうる有機電子発光素子を提供する。

【解決手段】 基板と、前記基板上に順次に形成されたアノード、ホール輸送層、複数の発光層、電子輸送層及びカソードを具備するが、前記発光層の間に、膜厚を調節することによって両発光層領域のエキシトンの生成比率を調節しうる電荷輸送バッファ層が形成されている。また、発光層の間に電荷輸送バッファ層を導入してホール輸送層と発光層との間の界面でない分離された発光領域にエキシトンを直接形成する。これにより、界面におけるエキシプレックスの形成による発光効率の低下を未然に防止でき、電荷輸送バッファ層の厚さを調節することによって二色発光領域の発光比を調節して容易にカラーチューニングが行える。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板と、前記基板上に順次形成されたアノード、ホール輸送層、複数の発光層、電子輸送層及びカソードを具備する有機電子発光素子において、前記発光層の間に、膜厚の調節によって両発光層領域のエキシトン生成比率を調節する電荷輸送バッファ層が形成されてなることを特徴とする有機電子発光素子。

【請求項 2】 前記電荷輸送バッファ層の厚さは 10 ないし 300 Å であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電子発光素子。

【請求項 3】 前記電荷輸送バッファ層が、この電荷輸送バッファ層と隣接した発光層のホスト形成材料を含んでなることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電子発光素子。

【請求項 4】 前記発光層のホスト形成材料が N, N' -ジ(ナフタレン-1-イル)-N, N' -ジフェニル-ベンジジンを含むことを特徴とする請求項 3 に記載の有機電子発光素子。

【請求項 5】 前記電荷輸送バッファ層が、前記ホール輸送層または電子輸送層のホスト形成材料を含むことを特徴とする請求項 1 または 4 に記載の有機電子発光素子。

【請求項 6】 前記ホール輸送層のホスト形成材料が N, N' -ジ(ナフタレン-1-イル)-N, N' -ジフェニル-ベンジジンを含むことを特徴とする請求項 5 に記載の有機電子発光素子。

【請求項 7】 前記電荷輸送バッファ層、これと隣接した発光層及びホール輸送層のホスト形成材料が N, N' -ジ(ナフタレン-1-イル)-N, N' -ジフェニル-ベンジジンを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の有機電子発光素子。

【請求項 8】 前記ホール輸送層、発光層及び電子輸送層のうち何れか 1 つ以上が、ホール-電子結合に対して発光可能なドーパ剤 0.1 ないし 5 質量%を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の有機電子発光素子。

【請求項 9】 前記ドーパ剤の含量がホール輸送層、発光層及び電子輸送層のホスト形成材料に対して 0.1 ないし 5 質量%を含むことを特徴とする請求項 8 に記載の有機電子発光素子。

【請求項 10】 前記ドーパ剤が 4-(ジシアノメチレン)-2-tert-ブチル-6-(1, 1, 7, 7-テトラメチルジユロリジル-9-エニル)-4H-ピラン、クマリン、ルブレネン、DCM、DCM2、ペリレン、キナクリドンよりなる群から選択されることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の有機電子発光素子。

【請求項 11】 前記アノードとホール輸送層との間にホール注入層が形成されてなることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電子発光素子。

【請求項 12】 前記カソードと電子輸送層との間に電子注入層が形成されてなることを特徴とする請求項 1 に

記載の有機電子発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機電子発光素子に係り、特に本発明者らによって名付けられた“電荷輸送バッファ層(charge transport buffer layer)”を発光層の間に形成して発光効率特性を向上させつつ二色発光可能な有機電子発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機電子発光素子は、発光層の形成材料が有機物からなっており、発光層形成用の材料として無機物を用いる無機電子発光素子に比べて、輝度、駆動電圧及び応答速度特性に優れ、かつ、多色化が可能であるという長所を有している。

【0003】有機電子発光素子は基本的に図 1 の構造を有する。

【0004】すなわち、基板 11 上にアノード 12 が形成されており、このアノード 12 上にホール輸送層 13、発光層 14、電子輸送層 15 及びカソード 16 が順次積層されている。

【0005】このような構造を有する有機電子発光素子の駆動原理を説明すれば次の通りである。

【0006】前記アノード 12 とカソード 16 との間に電圧を印加すれば、アノード 12 から注入されたホールはホール輸送層 13 を経て発光層 14 に移動する。一方、電子はカソード 16 から電子輸送層 15 を経て発光層 14 に注入され、ホール輸送層 13 と発光層 14 (または電子輸送層 15 自体が発光層になることもある)との界面でキャリアが再結合して、エキシトン(exciton)を生成する。このエキシトンが励起状態から基底状態に変化し、これにより発光層 14 の蛍光性分子が発光することによって画像が形成する。

【0007】前記駆動原理によって作動する有機電子発光素子は、電荷均衡(charge balance)を向上させて発光効率を改善せうる。しかし、ホール輸送層と発光層(または電子輸送層)との界面でキャリアの再結合領域が形成され、このような界面効果によるエキシプレックス(exciplex)形成によって発光効率が低下するだけでなく、白色発光(white luminescence)のような二色発光に応用しにくいという問題点がある。

【0008】米国特許第 5,283,132 号には、前記問題点を改善して、白色発光の可能な有機電子発光素子が開示されている。この特許内容によれば、ホール輸送層をビスジ(p-トリル)アミノフェニル-1,1-シクロヘキサンで形成し、発光層の形成材料として発光ピークが 460-480 nm の発光化合物を利用しつつ、この発光層の厚さを 100 ないし 300 Å の範囲内で調節することによって、白色を発光する有機電子発光素子が得られている。

【0009】ところが、この有機電子発光素子では青色

の色座標特性が変化するため、白色バランスを正しく調節することが現実的に非常にむずかしい、という問題点がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記問題点を解決するため、電荷輸送バッファ層の導入によってエキシトンがホール輸送層と発光層との界面よりはむしろ分離された発光領域で直接形成されるように調節し、エキシプレックス形成による発光効率の低下を未然に防止するだけでなく、電荷輸送バッファ層の厚さを調節して二色発光を具現した有機電子発光素子を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために本発明では、基板と、前記基板上に順次形成されたアノード、ホール輸送層、複数の発光層、電子輸送層及びカソードを具備する有機電子発光素子において、前記発光層の間に、膜厚の調節によって両発光層領域のエキシトンの生成比率を調節しうる電荷輸送バッファ層が形成されてなることを特徴とする有機電子発光素子を提供する。

【0012】

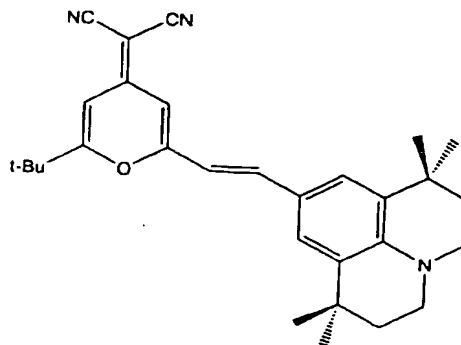
【発明の実施の形態】本発明の有機電子発光素子は、複数の発光層の間に、膜厚の調節によって両発光層領域のエキシトンの生成比率を調節しうる電荷輸送バッファ層を形成したことにその特徴がある。この際、前記電荷輸送バッファ層の厚さは10ないし300Åであることが望ましく、この電荷輸送バッファ層は隣接した発光層のホスト形成材料を含むことが望ましい。これは発光層と電荷輸送バッファ層との界面効果をなくすためである。

【0013】本発明の有機電子発光素子において、前記ホール輸送層、発光層及び電子輸送層中の1つ以上はホール-電子結合に対して発光可能なドーパ剤を含むこともある。この際、ドーパ剤としては次のような化合物が挙げられる。

【0014】1) 4-(ジシアノメチレン)-2-tert-ブチル-6-(1,1,7,7-テトラメチルジュロリジル-9-エニル)-4H-ピラン(4-(dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran:DCJTb)

【0015】

【化1】

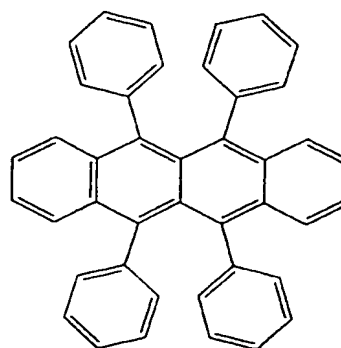


DCJTb

【0016】2) ルブレネ(Rubrene)、

【0017】

【化2】

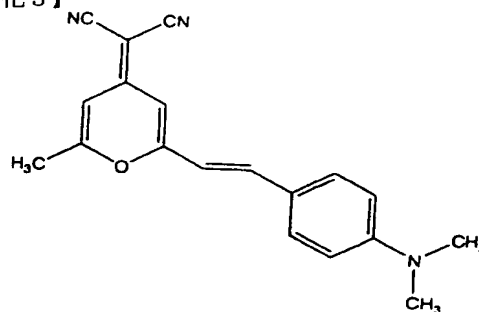


Rubrene

【0018】3) DCM、

【0019】

【化3】

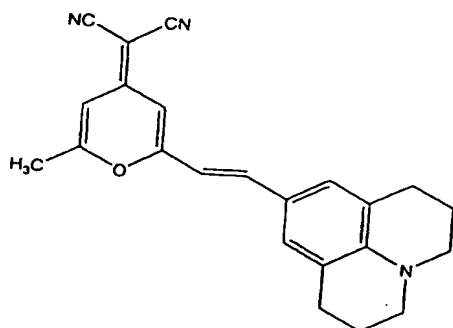


DCM

【0020】4) DCM2

【0021】

【化4】

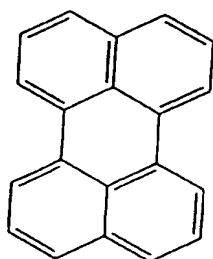


DCM2

【0022】5) ペリレン(Perylene)、

【0023】

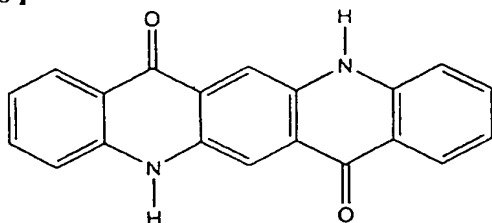
【化5】



【0024】6) キナクリドン(Quinacridone)、

【0025】

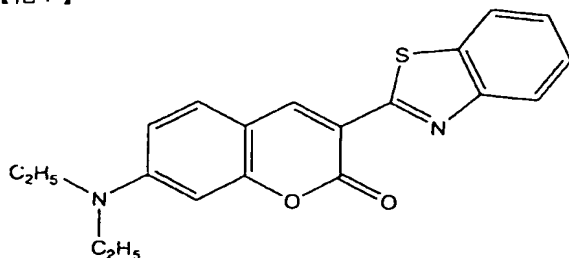
【化6】



【0026】7) クマリン6(Coumarin 6)

【0027】

【化7】



【0028】ドープ剤の含量は、ホール輸送層、発光層及び電子輸送層のホスト形成材料に対し0.1ないし5質量%である。もし、ドープ剤の含量が0.1質量%未満の場合には、ドーピング効果が現れないだけでなく、蒸着率が極めて低いために少量のドーピングが困難であり、5質量%を超える場合には、ドープ剤同士の相互作用によって効率が低下し、発光時に長波長側にシフトが

起こってカラーチューニングが困難であるという問題点がある。

【0029】また、本発明の有機電子発光素子は、前記アノードとホール輸送層との間にホール注入層を形成するか、あるいは前記カソードと電子輸送層との間に電子注入層を形成してもよい。

【0030】本発明は、発光層の間に電荷輸送バッファ層を導入し、トンネル効果を用いて電荷を移動させることによって、発光領域にエキシトンを直接形成する。

10 その結果、界面におけるエネルギー障壁の克服による損失を減らせ、素子の安定性が增大するだけでなく、界面におけるエキシプレックスの形成に伴う発光効率の低下を未然に防止しうる。また、前記電荷輸送バッファ層の厚さを調節し、二色発光領域の発光比を調節することによって、容易にカラーチューニングが行える。

【0031】図2は本発明の望ましい一実施例に係る有機電子発光素子の構造を示す図面である。

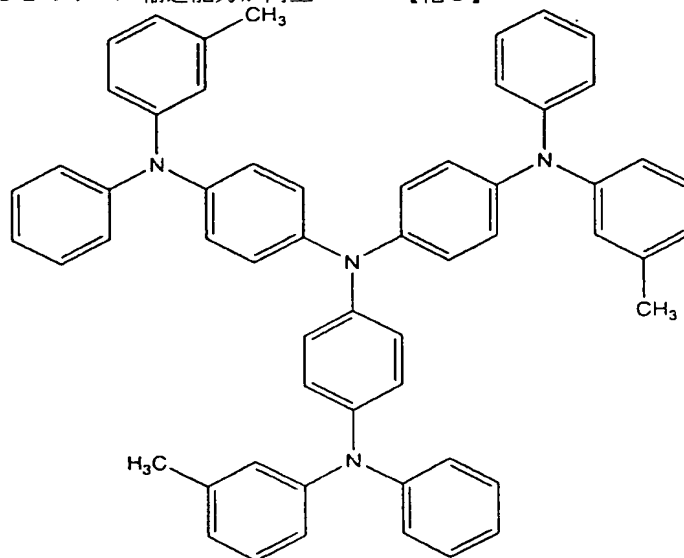
【0032】これを参照すれば有機電子発光素子は、基板21上にアノード22とホール輸送層23とが順次積層しており、このホール輸送層23の上部に第1発光層24と第2発光層24'、電子輸送層25及びカソード26が順次形成されている構造を備えている。この際、前記第1発光層24と第2発光層24'の間には、これら両発光層におけるエキシトン生成比を調節すると同時に、界面効果を除去するための電荷輸送バッファ層27が介在する。この際、電荷輸送バッファ層27は、その膜厚を調節して電子またはホールがエネルギー障壁によって界面で蓄積されるものと、トンネリングされて発光層24及び24'に到達するものとを適切な範囲内で調節しうる。そして、電荷輸送バッファ層27は、ホール輸送層23、発光層24、24'または電子輸送層25を形成するホスト材料のうち何れか1つを単独使用して形成しても、これらの混合物を用いて形成しても良い。これは、電荷輸送バッファ層27と発光層24、24'との間の界面効果、または電荷輸送バッファ層27とホール輸送層23または電子輸送層25との間の界面効果をなくして、素子の発光効率を高められるからである。

【0033】前記電荷輸送バッファ層27は場合に応じて複数層からなることもある。すなわち、第1発光層24との隣接面には第1発光層ホスト材料よりなる第1電荷輸送バッファ層と、この第1電荷輸送バッファ層の上部に形成され、第2発光層24'との隣接面に第2発光層ホスト材料よりなる第2電荷輸送バッファ層から構成されることもある。この際、電荷輸送バッファ層の総厚さは10ないし300Åであることが望ましく、特に30ないし100Åであることがさらに望ましい。もし、電荷輸送バッファ層27の総厚さが前記範囲を超えると、主な発光領域が偏って形成され、両発光層におけるエキシトン形成比率の調節効果がなくなるので望まし

くない。

【0034】図3は本発明の望ましい一実施例に係る有機電子発光素子の構造を示す図面である。

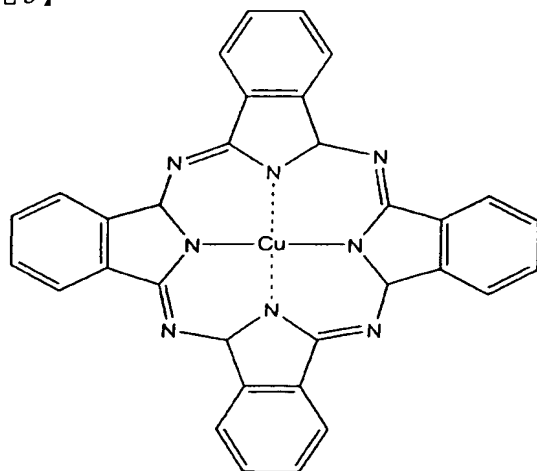
【0035】図3によれば、本発明の有機電子発光素子は、ホール輸送層33bとアノード32との間にホール注入層33aをさらに形成することもある。このようにホール注入層33aを形成すれば、アノード32とホール輸送層33bとの間の接触抵抗が減少すると共に、発光層34に対するアノード32のホール輸送能力が向上



【0038】または、下記構造式のCuPc(Phthalociane Copper)などを利用する。

【0039】

【化9】



【0040】ホール注入層の厚さは100ないし2000 Åであることが望ましい。ホール注入層の厚さが100 Å未満であれば、注入されるホールの量が極小となってチャージ均衡(charge balance)が崩れ、2000 Åを超えると駆動電圧が過度に上昇するために望ましくない。

して、素子の特性が全般的に改善される効果が得られる。

【0036】このようなホール注入層の形成材料は、下記構造式の4,4',4''-トリス(N-3-メチルフェニル-N-フェニル-アミノ)-トリフェニルアミン(4,4',4''-Tris(N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino)-triphenylamine:m-MTDA TA)、

【0037】

【化8】

【0041】また、図3を参照すれば、本発明の一実施例に係る有機電子発光素子は、電子輸送層35bとカソード36との間に電子注入層35aをさらに形成することもある。ここで、電子注入層の形成材料としては弗化リチウム(LiF)を用いて、その膜厚は5ないし20 Åに保つことが望ましい。もし、電子注入層の厚さが5 Å未満ならば、少量の蒸着が困難であり、均一な蒸着がむずかしいという問題点があり、20 Åを超えるとLiFが絶縁材なので電気が流れなくなるために望ましくない。

【0042】有機電子発光素子は、前述したような順序、すなわち、アノード/ホール輸送層/発光層/電子輸送層/カソードの順に製造してもよく、その反対の順序、すなわち、カソード/電子輸送層/発光層/ホール輸送層/アノードの順に製造してもよい。後者のような順序で積層された場合には、基板の材質が必ずしも透明である必要はなく、開口率が高まる利点がある。

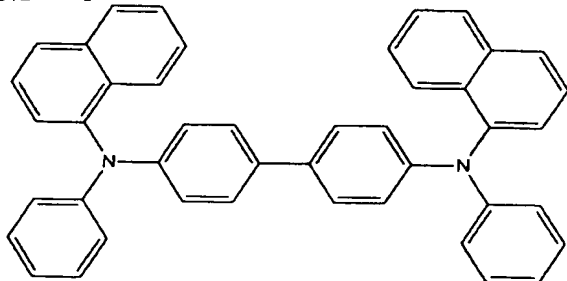
【0043】本発明の有機電子発光素子において、基板としては、通常、有機EL素子において使われる基板を用いるが、透明性、表面平滑性、取扱容易性及び防水性に優れたガラス基板または透明プラスチック基板が望ましい。そして、アノード電極用物質としては、透明で伝導性に優れたITO、SnO₂、ZnOなどを使用し、その膜厚は500ないし2000 Åの範囲である。そして、カソード形成用金属としては、Li、Mg、Al、Al-Li、Ca、Mg-In、

Mg-Agなどを用い、その膜厚は500ないし5000Åの範囲である。その中でも、カソードとして反応性が大きく、かつ、仕事関数値の小さなLiFを5ないし20Åの厚さに形成し、この上部に仕事関数値の大きなAlを1000ないし2000Åの厚さに形成することが、素子の安定性及び効率面で望ましい。

【0044】また、ホール輸送層を形成するホール輸送性物質としては、下記構造式のN,N'-ジ(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ジフェニル-ベンジジン(N,N'-Di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine:NPB)などを用いる。そして、ホール輸送層の膜厚は100ないし2000Åの範囲であることが、素子の安定性及び効率面で望ましい。

【0045】

【化10】



【0046】このようなホール輸送層には、ホール輸送性物質以外に電子-ホール結合に対して発光しうるドーパ剤を付加えることもある。このようなドーパ剤としては、前述したような構造式の4-(ジシアノメチレン)-2-tert-ブチル-6-(1,1,7,7-テトラメチルジュロリジル-9-エニル)-4H-ピラン(4-(dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran: DCJTb)、クマリン6(Coumarin 6)、ルブレン(Rubrene)、DCM、DCM2、ペリレン(Perylene)、キナクリドン(Quinacridone)などを用いて、その含量はホール輸送性物質に対して0.1ないし5質量%を使用する。このようにホール輸送層の形成時、ドーパ剤を加えると、発光色をドーパ剤の種類及び含量によって調節でき、ホール輸送層の熱的安定性を改善して素子の寿命を向上させる利点がある。

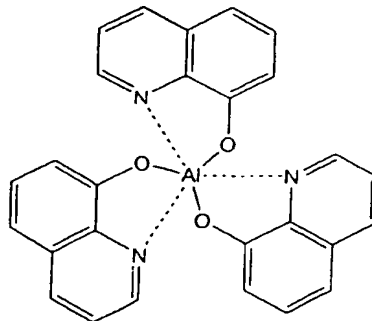
【0047】そして、電子輸送層を形成する電子輸送性物質としては下記構造式のトリス(8-キノリノレート)-アルミニウム(tris(8-quinolinolate)-aluminum: Al

q₃)、下記構造式のAlmq₃を用いて、前記ホール輸送層と同様に電子-ホール結合に対して発光しうるドーパ剤をさらに含有することもある。この際、ドーパ剤の種類及び含量はホール輸送層の場合とほぼ同一な水準である。そして、電子輸送層の膜厚は100ないし2000Åの範囲であることが、素子の安定性及び効率面で望ましい。

【0048】1) Alq₃

【0049】

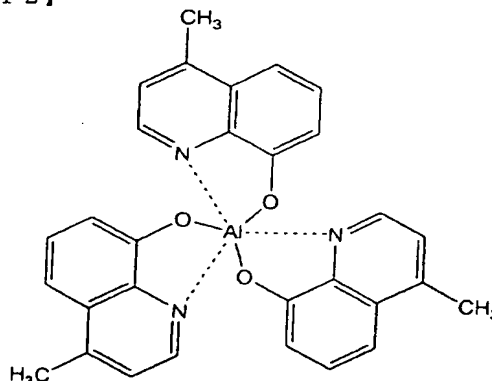
【化11】



【0050】2) Almq₃

【0051】

【化12】



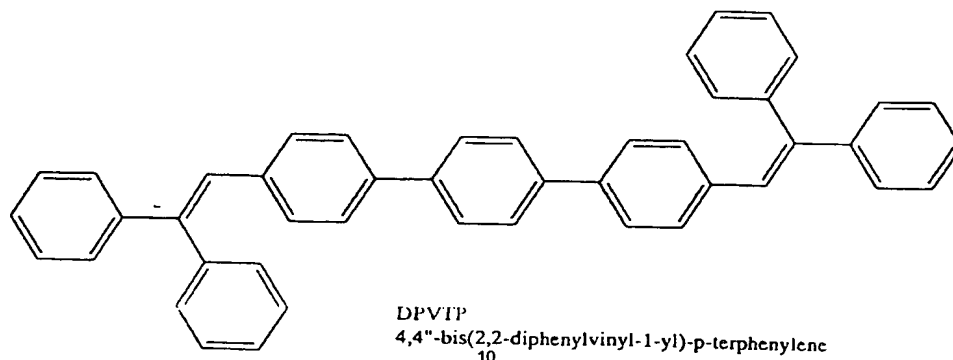
【0052】本発明の青色発光層はその厚さが50ないし500Åであって、この層を形成する物質は低分子としては、特に制限されないが、下記構造式を有する4,4"-ビス(2,2-ジフェニルビニル-1-イル)-p-ターフェニレン(4,4"-bis(2,2-diphenylvinyl-1-yl)-p-terphenylene:DPVTP)、DPVBi、Spiro-DPVBiなどがある。

【0053】

【化13】

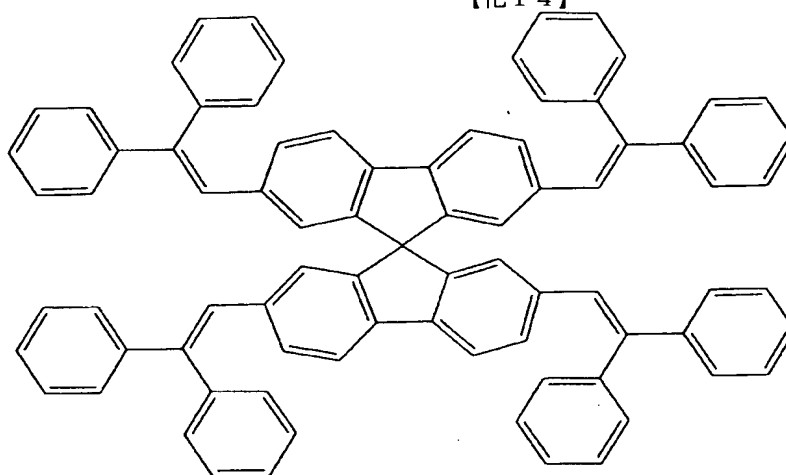
11

12



【0054】

【化14】



s-DPVBi

【0055】そして、発光層にも、前記ホール輸送層及び電子輸送層と同様に、前記DPVTPのようなホスト形成材料の他に、電子-ホール結合に対して発光するドーブ剤をさらに含有する。この際、ドーブ剤の種類及び含量はホール輸送層及び電子輸送層の場合とほぼ同一な水準である。

【0056】

【実施例】以下、本発明を下記実施例に基づいて説明するが、本発明が下記実施例にのみ限定されるものではない。

【0057】（実施例1）ガラス基板上に1800Åの厚さにITO電極を形成した後、その上部にm-MTDATAを真空蒸着してホール注入層を600Åの厚さに形成した。次いで、前記ホール注入層上にNPBを真空蒸着して100Åのホール輸送層を形成した。

【0058】それから、前記ホール輸送層上にNPBとDCJTBを同時に真空蒸着して100Åの第1発光層を形成した。この際、NPBの含量は99.5質量%、DCJTBの含量は0.5質量%であった。

【0059】次いで、前記第1発光層の上部にNPBを真空蒸着して30Åの電荷輸送バッファ層を形成した後、この電荷輸送バッファ層の上部にDPVTPを真空蒸着して100Åの第2発光層を形成した。それから、前記第2

発光層の上部にAlq₃を真空蒸着して500Åの電子輸送層を形成した。

【0060】引き続き、前記電子輸送層の上部にLiFを真空蒸着して10ÅのLiF電子注入層を形成した後、このLiF電子注入層の上部にAlを真空蒸着して1000Åの厚さにAl電極を形成することによって、下記構造を有する有機電子発光素子を製造した。

【0061】m-MTDATA(60nm)/NPB(10nm)/NPB+0.5%DCJTB(10nm)/NPB(3nm)/DPVTP(10nm)/Alq₃(50nm)/LiF(1nm)/Al

（実施例2-4）電荷輸送バッファ層(NPB)の厚さを各々40、50及び100Åに変化させたことを除いては、実施例1と同じ方法で下記構造を有する有機電子発光素子を製造した。

【0062】m-MTDATA(60nm)/NPB(10nm)/NPB+0.5%DCJTB(10nm)/NPB(4nm)/DPVTP(10nm)/Alq₃(50nm)/LiF(1nm)/Al

m-MTDATA(60nm)/NPB(10nm)/NPB+0.5%DCJTB(10nm)/NPB(5nm)/DPVTP(10nm)/Alq₃(50nm)/LiF(1nm)/Al

m-MTDATA(60nm)/NPB(10nm)/NPB+0.5%DCJTB(10nm)/NPB(10nm)/DPVTP(10nm)/Alq₃(50nm)/LiF(1nm)/Al

前記実施例 1-4 によって製造された有機電子発光素子では、第 1 発光層と第 2 発光層との間に電荷輸送バッファ層を形成することによって、電子の一部はトンネリングして第 1 発光層の DCJTb でイエロー-オレンジ発光に寄与し、残りは第 2 発光層の DPVTP で青色発光に寄与した。このように、イエロー-オレンジ色と青色の二色発光が具現できた。特に実施例 1 の有機電子発光素子では、イエロー-オレンジ色と青色の光度がほぼ似ていて、これらの混合によって白色発光が具現できた。そして、実施例 4 の有機電子発光素子と同様に、電荷輸送バッファ層の厚さを 100 Å で形成した場合、青色発光がイエロー-オレンジ色の発光に比べて優勢であった。

【0063】（比較例）ガラス基板上に 1800 Å の厚さで ITO 電極を形成した後、その上部に m-MTDATA を真空蒸着してホール注入層を 600 Å の厚さで形成した。次いで、前記ホール注入層の上部に NPB を真空蒸着して 100 Å のホール輸送層を形成した。

【0064】次いで、前記ホール輸送層の上部に NPB と DCJTb とを同時に真空蒸着して 100 Å の第 1 発光層を形成した。この際、NPB の含量は 99.5 質量%で、DCJTb の含量は 0.5 質量%である。

【0065】次いで、前記第 1 発光層の上部に DPVTP を真空蒸着して 100 Å の第 2 発光層を形成した。それから、前記発光層上に Alq₃ を真空蒸着して 500 Å の電子輸送層を形成した。

【0066】引き続き、前記電子輸送層の上部に LiF を真空蒸着して 10 Å の LiF 電極を形成した後、この LiF 電極上に Al を真空蒸着して 1000 Å の厚さで Al 電極を形成することによって、有機電子発光素子を製造した。

【0067】前記実施例 1-4 及び比較例によって製造された有機電子発光素子に関して、発光スペクトルと色座標特性とを図 4 に示した。

【0068】図 4 を参照すれば、電荷輸送バッファ層の厚さが 30 Å から 100 Å に変化するほど、第 1 発光層

<表 1>

区分	NPB層の厚さ (Å)	輝度効率 (cd/A)	最大発光輝度 (cd/m ²)	量子効率(%)	色座標 (x, y)
実施例1	30	6.7 (@10mA/cm ²) 5.2 (@100mA/cm ²)	21,740 (at 13.8V)	2.94	(0.34, 0.35)
実施例2	40	5.0 (@10mA/cm ²) 5.0 (@100mA/cm ²)	—	2.67	(0.35, 0.32)
実施例3	50	5.5 (@10mA/cm ²) 4.6 (@100mA/cm ²)	—	2.70	(0.27, 0.31)
実施例4	100	4.2 (@10mA/cm ²) 3.7 (@100mA/cm ²)	—	2.39	(0.21, 0.24)
比較例	0	7.8 (@10mA/cm ²) 6.6 (@100mA/cm ²)	—	2.82	(0.48, 0.44)

【0075】前記表 1 を参照すれば、前記実施例 1-4 の有機電子発光素子は、比較例の場合と比較して、二色

によるイエロー-オレンジ領域のピーク強度が弱まりつつ、第 2 発光層による青色領域のピーク強度が強くなった。

【0069】その反面、電荷輸送バッファ層を形成されていない場合（比較例）は、第 1 発光層によるイエロー-オレンジ領域のピーク強度のみが観察されるだけで、第 2 発光層による青色領域のピークはほとんど示されなかった。

【0070】また、図 4 の色座標特性を観察した結果、電荷輸送バッファ層の厚さが 30 Å の場合（実施例 1）には白色光が具現でき、この電荷輸送バッファ層の厚さを調節することによって、発光領域のエキシトンの生成確率を調節して所望のカラーを具現しうることを確認した。

【0071】図 5 及び図 6 は各々本発明の実施例 1-4 及び比較例に係る有機電子発光素子に関する、電流の密度による輝度変化特性及び輝度効率を示すグラフである。

【0072】図 5 を参照すれば、電流密度が増加することによって輝度が線形的に増加することがわかり、図 6 を参照すれば、電荷輸送バッファ層を形成していない場合（比較例）、イエロー-オレンジ色の発光をし、素子の発光効率は 6-7 cd/A であり、電荷輸送バッファ層の厚さを各々 30、40 及び 50 Å に増加させると、素子の効率が徐々に減少する。また、電荷輸送バッファ層の厚さが 100 Å の場合には、青色の発光をし、素子の発光効率は 3-4 cd/A である。

【0073】一方、前記実施例 1-4 及び比較例によって製造された有機電子発光素子に関し、輝度効率、最大輝度、外部量子効率及び色座標特性を評価した結果を要約して下記表 1 に示す。

【0074】

【表 1】

発光が可能だけでなく発光輝度効率、外部量子効率及び色座標特性に優れることがわかる。

【0076】（実施例5）ガラス基板上に1800Åの厚さ(ITOシート抵抗10Ω/□)でITO電極を形成した後、その上部にm-MTDATAを真空蒸着してホール注入層を600Åの厚さで形成した。次いで、前記ホール注入層の上部にNPBを真空蒸着して100Åのホール輸送層を形成した。

【0077】次いで、前記ホール輸送層の上部にNPBとDCJTBとを同時に真空蒸着して100Åの第1発光層を形成した。この際、NPBの含量は99.5質量%、DCJTBの含量は0.5質量%であった。

【0078】次いで、前記第1発光層の上部にNPBを真空蒸着して20Åの電荷輸送バッファ層を形成した後、この電荷輸送バッファ層の上部にs-DPVBiを真空蒸着して300Åの第2発光層を形成した。それから、前記第2発光層の上部にAlq₃を真空蒸着して200Åの電子輸送層を形成した。

【0079】引き続き、前記電子輸送層の上部にLiFを真空蒸着して10ÅのLiF電子注入層を形成した後、このLiF電子注入層の上部にAlを真空蒸着して1000Åの厚さでAl電極を形成することによって、下記構造を有する有機電子発光素子を製造した。

【0080】m-MTDATA(60nm)/NPB(10nm)/NPB+0.5%DCJTB(10nm)/NPB(2nm)/s-DPVBi(30nm)/Alq₃(20nm)/LiF(1nm)/Al

（実施例6-7）NPB電荷輸送層の厚さを各々30、40Åにしたことを除いては、実施例7と同一な方法で下記構造を有する有機電子発光素子を製造した。

【0081】m-MTDATA(60nm)/NPB(10nm)/NPB+0.5%DCJTB(10nm)/NPB(3nm)/s-DPVBi(30nm)/Alq₃(20nm)/LiF(1nm)/Al

m-MTDATA(60nm)/NPB(10nm)/NPB+0.5%DCJTB(10nm)/NPB(4nm)/s-DPVBi(30nm)/Alq₃(20nm)/LiF(1nm)/Al

（実施例8-10）ITO電極の厚さを800Å(シート抵

抗30Ω/□)にしたことを除いては、実施例5と同一な方法で有機電子発光素子を製造した。

【0082】前記実施例5-10で製造された有機電子発光素子について、色座標特性を測定して図7に示した。図7によれば、第2発光層にs-DPVBiを使用した場合にも白色光が具現でき、電荷輸送バッファ層の厚さ及びITO電極のシート抵抗を調節することによって、発光領域のエキシトン生成確率を調節して所望のカラーを具現しうることを確認した。

【0083】図8は実施例5-7の有機電子発光素子に関し、そして図9は実施例8-10の有機電子発光素子に関する発光スペクトルを示す。

【0084】図8及び図9を参照すれば、電荷輸送バッファ層の厚さが20Åから40Åに変化するほど、第1発光層によるイエロー-オレンジ領域のピーク強度が弱まることが観察でき、第2発光層による青色領域のピーク強度はほぼ一定に保たれることがわかる。

【0085】図10及び図11は本発明の実施例5-10に係る有機電子発光素子に関する、電流密度の変化による輝度変化及び輝度効率変化を示すグラフである。

【0086】図10によれば、電流密度の増加によって輝度が線形的に増加することがわかる。

【0087】図11を参照すれば、電荷輸送バッファ層の厚さが各々20、30及び40Åに増加すると素子の効率が徐々に減少することと、ITO電極のシート抵抗が10Ω/□の時より30Ω/□の時の効率がさらに増加することがわかる。

【0088】一方、前記実施例5-10によって製造された有機電子発光素子について、輝度効率、量子効率及び色座標特性を評価した結果を要約して下記表2に示す。

【0089】

【表2】

〈表 2〉

区分	ITOシート抵抗 (10Ω/□)	NPB層の厚さ (Å)	輝度効率 (cd/A)	量子効率 (%)	色座標 (x, y)
実施例7	10	20	7.7 (@10mA/cm ²) 6.2 (@100mA/cm ²)	3.15	(0.34, 0.35)
実施例8	10	30	7.0 (@10mA/cm ²) 5.7 (@100mA/cm ²)	3.17	(0.35, 0.32)
実施例9	10	40	6.7 (@10mA/cm ²) 5.6 (@100mA/cm ²)	3.14	(0.27, 0.31)
実施例10	30	20	10.2 (@10mA/cm ²) 8.0 (@100mA/cm ²)	3.78	(0.21, 0.24)
実施例11	30	30	9.1 (@10mA/cm ²) 7.0 (@100mA/cm ²)	3.57	(0.48, 0.44)
実施例12	30	40	8.4 (@10mA/cm ²) 6.8 (@100mA/cm ²)	3.56	(0.31, 0.37)

【0090】（実施例11）ガラス基板上に1800Åの厚さ（ITOシート抵抗10Ω/□）でITO電極を形成した後、その上部にCuPcを真空蒸着してホール注入層を200Åの厚さで形成した。次いで、前記ホール注入層の上部にNPBを真空蒸着して400Åのホール輸送層を形成した。

【0091】引き続き、前記ホール輸送層の上部にNPBとDCJTBとを同時に真空蒸着して100Åの第1発光層を形成した。この際、NPBの含量は99.5質量%、DCJTBの含量は0.5質量%であった。

【0092】次いで、前記第1発光層の上部にNPBを真空蒸着して20Åの電荷輸送バッファ層を形成した後、この電荷輸送バッファ層の上部にs-DPVBiを真空蒸着して300Åの第2発光層を形成した。それから、前記第2発光層の上部にAlq3を真空蒸着して200Åの電子輸送層を形成した。

【0093】次いで、前記電子輸送層の上部にLiFを真空蒸着して10ÅのLiF電子注入層を形成した後、このLiF電子注入層の上部にAlを真空蒸着して1000Åの厚さでAl電極を形成することによって、下記構造を有する有機電子発光素子を製造した。

【0094】CuPc(20nm)/NPB(40nm)/NPB+0.5%DCJTB(10nm)/NPB(2nm)/s-DPVBi(30nm)/Alq3(20nm)/LiF(1nm)/Al

（実施例12）ガラス基板上に1800Åの厚さ（ITOシート抵抗10Ω/□）でITO電極を形成した後、その上部にCuPcを真空蒸着してホール注入層を200Åの厚さで形成した。次いで、前記ホール注入層の上部にNPBを真空蒸着して400Åのホール輸送層を形成した。

【0095】次いで、前記ホール輸送層の上部にNPBとルブレンとを同時に真空蒸着して100Åの第1発光層を形成した。この際、NPBの含量は98.5質量%、ルブレンの含量は1.5質量%であった。

【0096】次いで、前記第1発光層の上部にNPBを真空蒸着して20Åの電荷輸送バッファ層を形成した後、この電荷輸送バッファ層の上部にs-DPVBiを真空蒸着して300Åの第2発光層を形成した。それから、前記第2発光層の上部にAlq3を真空蒸着して200Åの電子輸送層を形成した。

【0097】引き続き、前記電子輸送層の上部にLiFを真空蒸着して10ÅのLiF電子注入層を形成した後、このLiF電子注入層の上部にAlを真空蒸着して1000Åの厚さでAl電極を形成することによって、下記構造を有する有機電子発光素子を製造した。

【0098】CuPc(20nm)/NPB(40nm)/NPB+1.5%Rubrene(10nm)/NPB(2nm)/s-DPVBi(30nm)/Alq3(20nm)/LiF(1nm)/Al

前記実施例11及び12で製造された有機電子発光素子について、色座標特性を測定して図12に示す。図12によれば、CuPcホール注入層を使用した場合（実施例11）及び第1発光層にNPBとルブレンとを使用した場合（実施例12）にも白色光を具現しうることがわかり、DCJTBの代わりにルブレンをドーパ剤として使用した場合、色座標がブルー側にシフトすることから、ドーパ剤の種類を変えても所望のカラーを調節して具現しうることがわかる。

【0099】図13は実施例11及び12の有機電子発光素子に関する発光スペクトルを示す。図13を参照すれば、第1発光層にDCJTBをドーピングした場合（実施例11）には、レッド-オレンジピークがルブレンをドーピングした場合（実施例12）よりさらに強く示されることがわかる。

【0100】図14及び図15は本発明の実施例11及び12に係る有機電子発光素子に関する、電流密度の変化による輝度の変化及び輝度の効率変化を示すグラフである。

【0101】図14によれば、電流密度の増加によって輝度が線形的に増加することがわかる。

【0102】図15を参照すれば、CuPcホール注入層を使用した場合にも素子の発光効率が5.5 cd/A以上に保たれることがわかる。

【0103】一方、前記実施例11及び12によって製

表3

区分	ドーパ剤	NFB層の厚さ (Å)	輝度効率 (cd/A)	量子効率(%)	色座標 (x, y)
実施例13	DCJTB	20	6.6 (@10mA/cm ²) 5.6 (@100mA/cm ²)	3.26	(0.30, 0.31)
実施例14	ルブレン	20	7.0 (@10mA/cm ²) 6.7 (@100mA/cm ²)	3.01	(0.22, 0.27)

【0105】本発明について前記実施例に基づいて詳しく説明したが、これは例示的なものに過ぎず、当業者ならばこれより多様な変形及び均等なその他の実施例が可能なのを理解しうる。従って、本発明の真の技術的保護範囲は特許請求の範囲の技術的思想によって決まるべきである。

【0106】

【発明の効果】本発明の有機電子発光素子によれば、エキシプレックス形成による発光効率の低下を未然に防止するだけでなく、電荷輸送バッファ層の厚さを調節して二色発光を具現しうる。

【図面の簡単な説明】

【図1】一般の有機電子発光素子の構造を概略的に示す図面である。

【図2】本発明の一実施例に係る有機電子発光素子の構造を概略的に示す図面である。

【図3】本発明の他の実施例に係る有機電子発光素子の構造を概略的に示す図面である。

【図4】本発明の実施例1-4及び比較例によって製造された有機電子発光素子に関する発光スペクトルと色座標特性を示す図面である。

【図5】本発明の実施例1-4及び比較例によって製造された有機電子発光素子に関する電流密度による輝度の変化を示すグラフである。

【図6】本発明の実施例1-4及び比較例によって製造された有機電子発光素子に関する電流密度による発光効

率の変化を示すグラフである。

【図7】本発明の実施例7-12によって製造された有

機電子発光素子に関する色座標特性を示す図面である。

【図8】本発明の実施例7-9によって製造された有機

電子発光素子に関する発光スペクトルである。

【0104】

【表3】

電子発光素子に関する発光スペクトルである。

【図9】図9は本発明の実施例10-12によって製造された有機電子発光素子に関する発光スペクトルである。

【図10】本発明の実施例7-12によって製造された有機電子発光素子に関する電流の密度変化による発光特性及び発光効率の変化を示すグラフである。

【図11】本発明の実施例7-12によって製造された有機電子発光素子に関する電流の密度変化による発光特性及び発光効率の変化を示すグラフである。

【図12】本発明の実施例13及び14に係る有機電子発光素子に関する色座標特性を示す図面である。

【図13】本発明の実施例13及び14に係る有機電子発光素子に関する発光スペクトルである。

【図14】本発明の実施例13及び14によって製造された有機電子発光素子に関する電流の密度変化による発光特性及び発光効率の変化を示すグラフである。

【図15】本発明の実施例13及び14によって製造された有機電子発光素子に関する電流の密度変化による発光特性及び発光効率の変化を示すグラフである。

【符号の説明】

11、21…基板

12、22、32…アノード

13、23、33b…ホール輸送層

14、24、24'、34…発光層

15、25、35b…電子輸送層

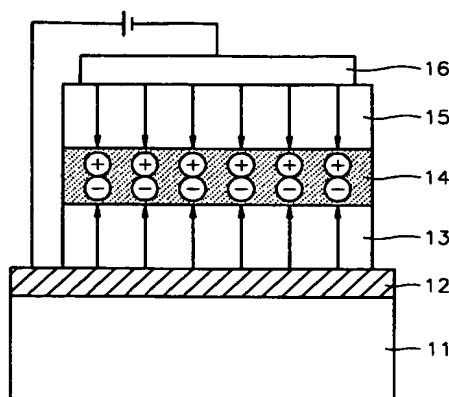
16、26、36…カソード

27…電荷輸送バッファ層

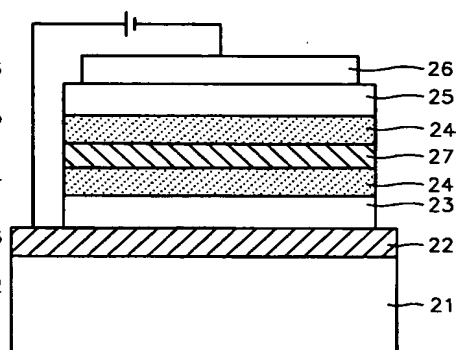
33a…ホール注入層

35a…電子注入層

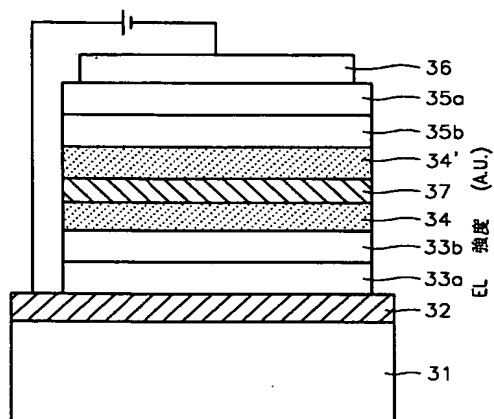
【図 1】



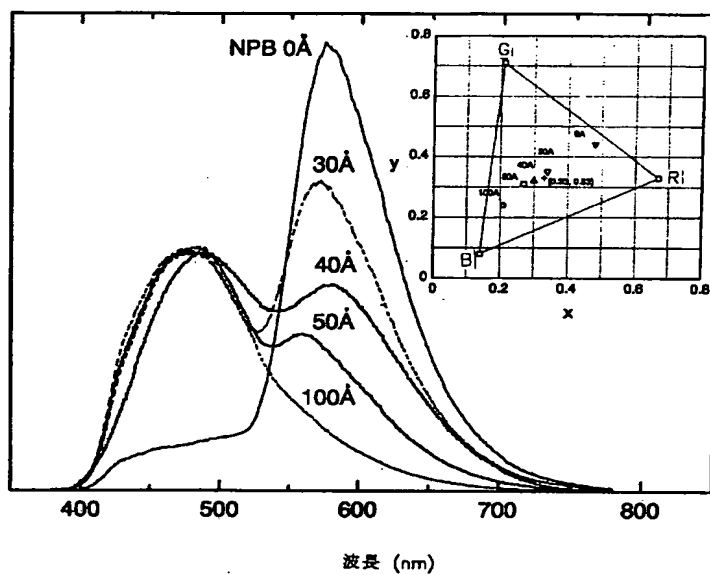
【図 2】



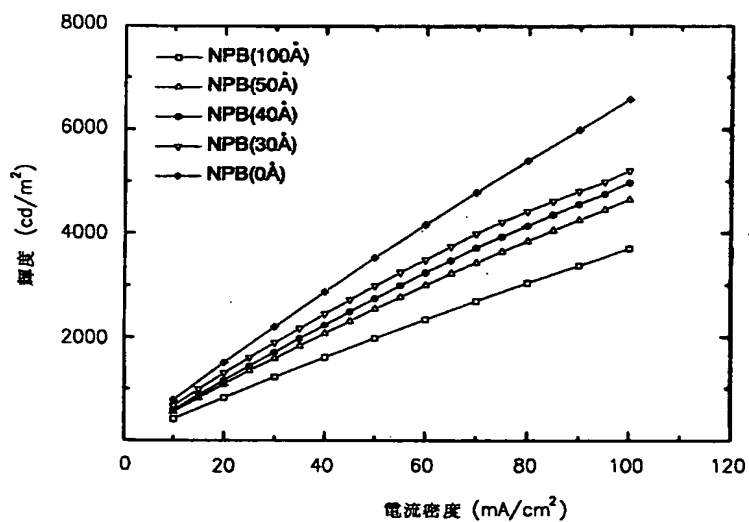
【図 3】



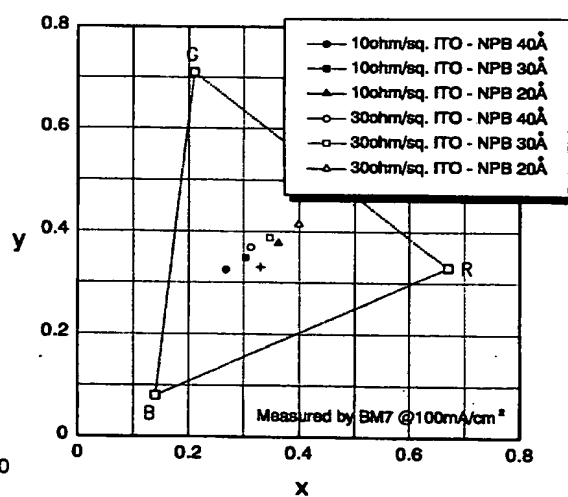
【図 4】



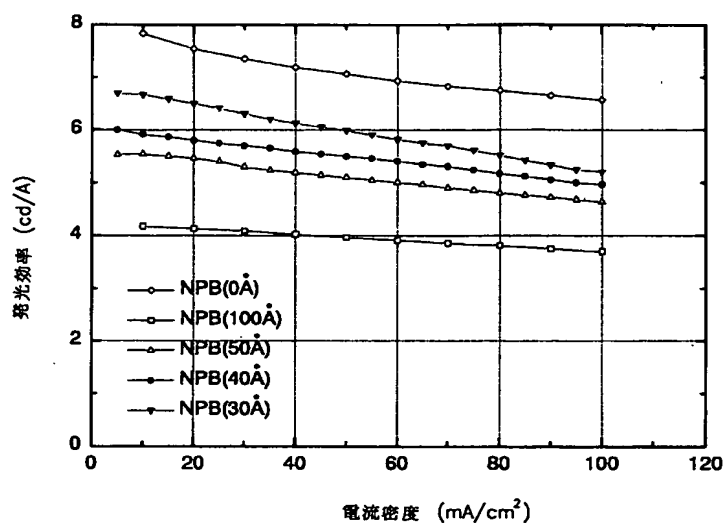
【図 5】



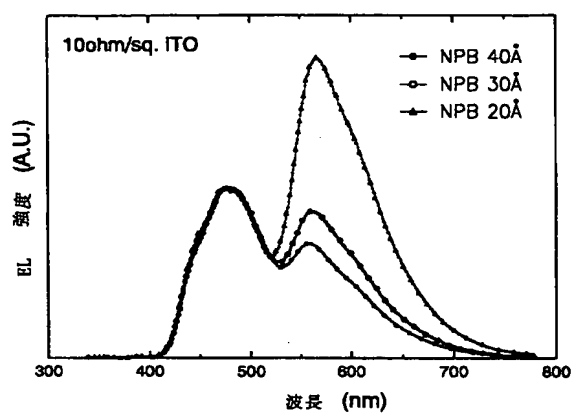
【図 7】



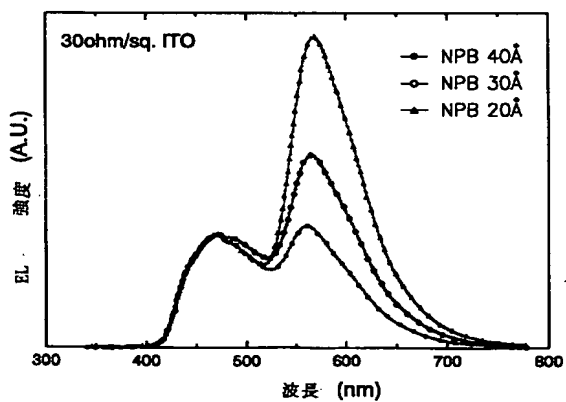
【図 6】



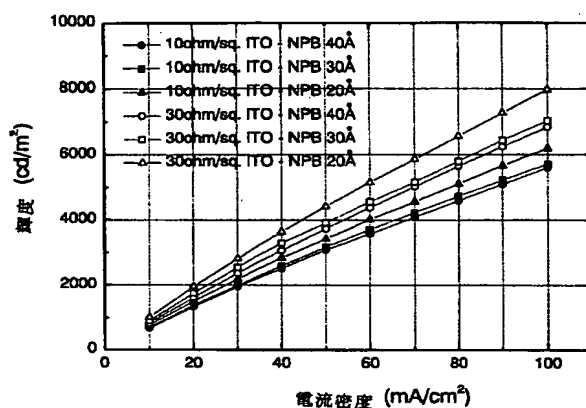
【図 8】



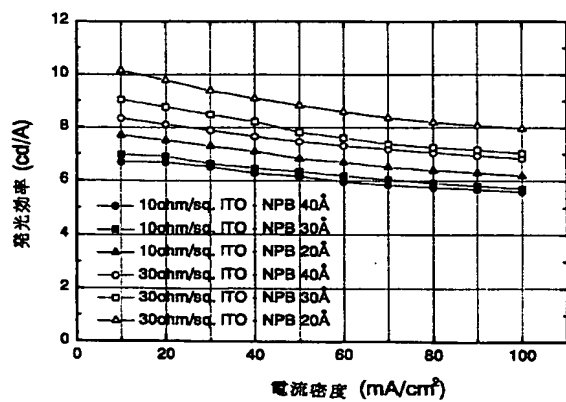
【図 9】



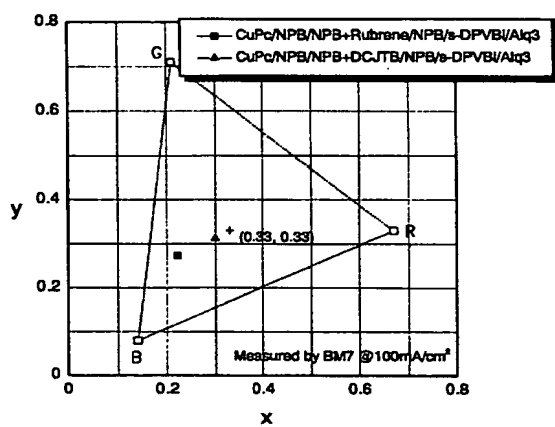
【図 10】



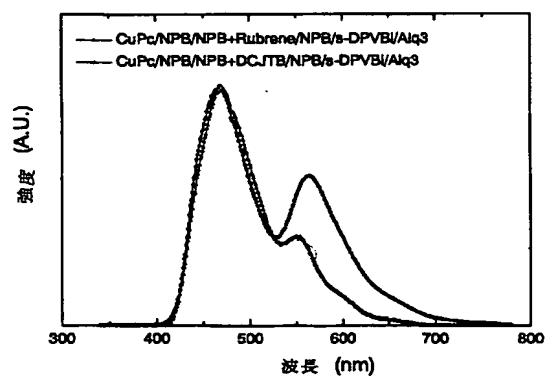
【図 11】



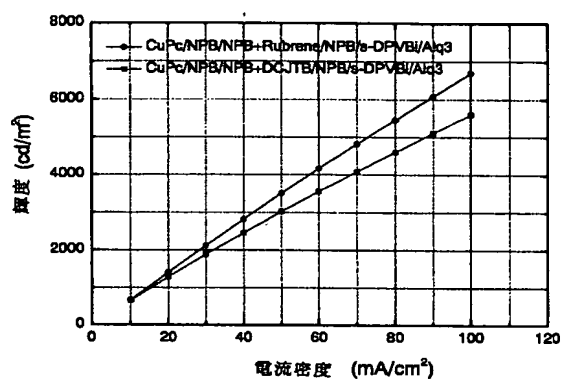
【図 12】



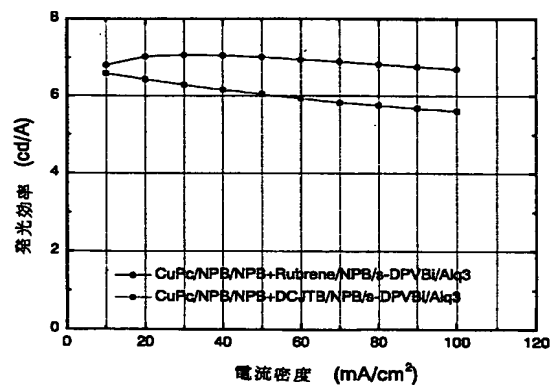
【図13】



【図14】



【図15】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

H05B 33/12

33/14

識別記号

F I

H05B 33/12

33/14

テーマコード(参考)

C

B